

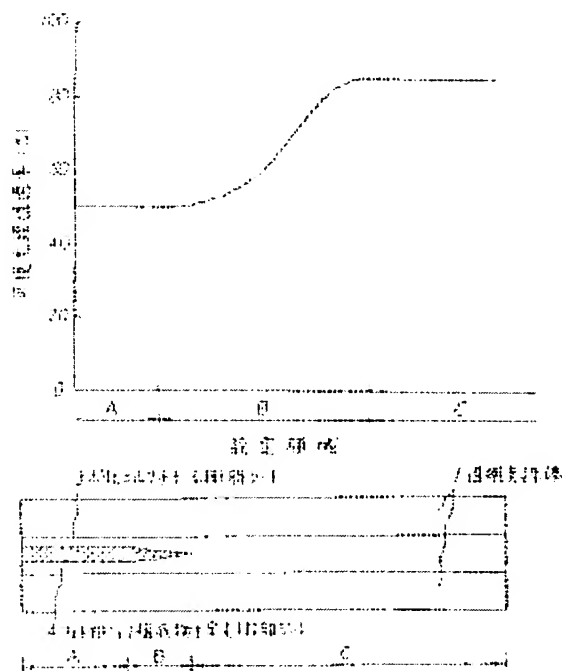
LAMINATED GLASS HAVING PHOTOCHROMIC COLORED REGION**Publication number:** JP3115142 (A)**Publication date:** 1991-05-16**Inventor(s):** ITO HITOSHI; KAWASAKI EIJI; MURAYAMA TETSUO; MAEDA SHUICHI; MITSUHASHI KAZUO**Applicant(s):** NISSAN MOTOR; MITSUBISHI CHEM IND**Classification:****- international:** B32B17/06; B32B7/02; B32B17/10; B60J1/00; C03C27/12; B32B7/02; B32B17/06; B60J1/00; C03C27/12; (IPC1-7): B32B7/02; B32B17/06; C03C27/12**- European:** B32B17/10E28**Application number:** JP19890252371 19890929**Priority number(s):** JP19890252371 19890929**Also published as:**

JP2986813 (B2)

Abstract of JP 3115142 (A)

PURPOSE: To obtain the laminated glass with the boundary between the colored and uncolored regions kept unclear by providing a concn. gradient around the boundary between the region having a photochromic composition of a transparent support interposed between two transparent supports and the region free of the composition.

CONSTITUTION: A polyvinyl butyral sheet 3 and a polyvinyl butyral sheet 4 contg. 0.5wt.% photochromic composition are interposed between the transparent supports 1 of inorg. glass to form the laminated glass. In this case, the tapered sheet 4 is welded to the sheet 3 at the weld zone (B region).; When the content of the photochromic composition of the sheet 4 is controlled to an appropriate value (preferably to 0.01-5.0wt.%) and the thickness of the sheet 4 to an appropriate value (preferably to 10-400 μ m), the visible light transmittance is continuously increased at the region B. Namely, the laminated glass with the photochromic colored region made unclear at the region B is obtained.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平3-115142

⑬ Int.Cl.⁴C 03 C 27/12
B 32 B 7/02
17/06

識別記号

1 0 3

庁内整理番号

N 8821-4G
6804-4F
7148-4F

⑭ 公開 平成3年(1991)5月16日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 フォトクロミック感光着色領域を有する合わせガラス

⑯ 特 願 平1-252371

⑰ 出 願 平1(1989)9月29日

⑱ 発 明 者 伊 藤 仁 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
内

⑱ 発 明 者 川 崎 英 二 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
内

⑱ 発 明 者 村 山 徹 郎 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内

⑲ 出 願 人 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

⑲ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外5名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 フォトクロミック感光着色領域
を有する合わせガラス

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも2枚の透明支持体と、2枚の透明支持体の間に挟まれた透明シートよりなり、該透明シートには部分的にフォトクロミック組成物を含有する領域と含有しない領域を有し、その境界近傍でフォトクロミック組成物が連続的に濃度勾配を有して含有されていることを特徴とするフォトクロミック感光着色領域を有する合わせガラス。

2. 少なくとも2枚の透明支持体と、2枚の透明支持体の間に挟まれたフォトクロミック組成物を含有する透明シートよりなり、該透明シートには部分的に紫外線吸収剤を含有した領域と含有しない領域を有し、その境界近傍で紫外線吸収剤が連続的な濃度勾配をもって含有されていることを特徴とするフォトクロミック感光着色領域を有する合わせガラス。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、フォトクロミック感光着色領域を有する合わせガラスに関する。

(従来技術)

従来のフォトクロミック感光着色領域を含有する合わせガラスとしては、例えば第9図に示すようなものがある。1は透明支持体、2はフォトクロミック組成物を部分的に印刷、浸漬、またはスプレーなどの操作によって表面処理しフォトクロミック感光着色領域を設けたポリビニルブチラール中間膜である。

(発明が解決しようとする課題)

これに太陽光などの紫外線を含んだ光が入射すると着色領域と非着色領域の境界線が鮮明に現われた、品性を損なうと同時に、自動車などのフロントガラスとして用いられる場合にはその着色境界線が目ざわりとなる問題がある。これに関して自動車の場合は着色領域と非着色領域の境界が鮮明になることが規制され、色の濃さが徐々に連続

的に変化することとなっている。また建築用では高級感が損なわれるという問題点があった。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、このような従来の問題点を解決すべく鋭意研究の結果、前記中間膜の透明シートに部分的にフォトリソミック組成物を含有させるか、またはフォトリソミック組成物を含有する透明シートに部分的に紫外線吸収剤を含有させ、前者の場合にはフォトリソミック組成物の領域とこれを含有しない領域境界の近傍で、フォトリソミック組成物が連続的に低下される濃度勾配をもたせ、また、後者の場合は、紫外線吸収剤の領域とこれを含有しない領域との境界の近傍で紫外線吸収剤が連続的に濃度が低下する濃度勾配をもたせることにより上記問題点が解決されることを認知し、この発明を達成するに至った。

即ちこの発明の第1の発明は、少なくとも2枚の透明支持体と、2枚の透明支持体の間に挟まれた透明シートよりなり、該透明シートには部分的にフォトリソミック組成物を含有する領域と含有

しない領域を有し、その境界近傍でフォトリソミック組成物が連続的に濃度勾配を有して含有されていることを特徴とするフォトリソミック感光着色領域を有する合わせガラスに関するものであり、

第2の発明は少なくとも2枚の透明支持体と、2枚の透明支持体の間に挟まれたフォトリソミック組成物を含有する透明シートよりなり、該透明シートには部分的に紫外線吸収剤を含有した領域と含有しない領域を有し、その境界近傍で紫外線吸収剤が連続的な濃度勾配をもって含有されていることを特徴とするフォトリソミック感光着色領域を有する合わせガラスに関するものである。

上記第1の発明および第2の発明において透明支持体としては、通常は無機ガラスが用いられるが、場合によってポリカーボネート樹脂板、アクリル樹脂板などの透明樹脂板を用いることができる。また透明シートとしては、ポリビニルブチラル樹脂シートが好ましく用いられる。

この発明で用いるフォトリソミック組成物としては、着色状態の吸光係数が大きく、着消色の繰

り返し耐久性に優れたスピロナフトオキサジン系化合物誘導体を含有したものをを用いるのが望ましい。このスピロナフトオキサジン系化合物誘導体は300~380 nmの紫外線の照射で無色から青色着色状態に変化する。勿論、組成物の中に耐久性を向上させるための添加剤を混ぜ込むことも可能である。

この発明の第1の発明の合せガラスにおいて、透明シートに連続的にフォトリソミック組成物の濃度勾配を有する領域を設定するにあたっては、例えば特開昭57-109615号公報に示されているようなスリットダイを通して共押し出しする製法(Tダイ法)を用いて成形することができる。

また第2の発明の合せガラスにおいては、透明シートの紫外線吸収剤を含有しない領域と連続的な減少する濃度勾配をもって紫外線吸収剤が含有されている領域において、該透明シートの裏面がフォトリソミック組成物で表面処理されているのが好ましい。

(実施例)

以下、この発明を図面に基づいて実施例により説明する。

実施例1

第1図に示す合わせガラスを製造した。第1図において1は、無機ガラスから成る透明支持体で、3はポリビニルブチラル樹脂シートであり、4はフォトリソミック組成物を0.5重量部含有するポリビニルブチラル樹脂シートである。4のシートは3との接合部(B領域)でテーバー形に融着されている。第1図に示すようにテーバー形に融着したシートは前記スリットダイを通して共押し出しする製法(Tダイ法)によって得ることができる。このテーバーの形状は必要に応じてスリットダイの形状変更可能な範囲で自由な形状を得ることができる。また、テーバーの長さを変えることも可能である。3、4の樹脂シートを2枚の透明支持体に挟んだ後、加熱圧着して第1図のように積層する。

第1図、4の中間膜中のフォトリソミック剤の

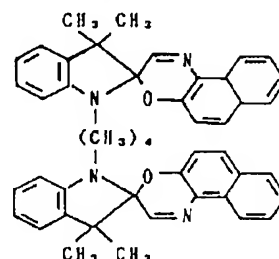
含有量を適当な量（好ましくは0.01～5.0 重量部）に、またフォトリソミック剤を含有する中間膜の膜厚を適当な厚さ（好ましくは10～400 μm ）に設定すると可視光線透過率は領域Bにて連続的に上昇することが判明した。第2図にはフォトリソミック組成物0.5 重量部を中間膜に含有したときの第1図積層体の着色時の可視光線透過率を示す。着色時の可視光線透過率は上記のガラスに2.0 mW/cm^2 の紫外線（300 nm～380 nm）エネルギーを含むキセノンランプで照射しながら分光光度計で測定した。

第2図の結果を説明すると、シート中のフォトリソミック組成物の含有量の多いA領域ではフォトリソミック剤の反応量も多くなるので可視光線透過率は低い値を示し、一方、膜厚が徐々に薄くなるB領域では含有量も徐々に少なくなるので可視光線透過率も徐々に上昇する。従って、第1図のように積層体を作成するとA領域が均一に濃く着色する領域（透過率の低い領域）、B領域が徐々に色むらなく連続的に着色濃度（透過率）が変

化する領域、そしてC領域が着色しない領域（透過率の高い領域）となり着色領域と非着色領域の境界を非鮮明な状態（ボカシ模様）にすることが可能になる。

なお、A、Bの領域の着色は、キセノンランプ光源を遮断すると速やかに消色してC領域と同等の可視光線透過率を示した。

本実施例で使用するフォトリソミック化合物は下の式で示される耐熱性の良好なものである。



実施例2

第3図に示す合わせガラスを製造した。第3図において、1は第1図に示すものと同様の透明支持体であり、2はフォトリソミック組成物で表面

処理した部分である。3は紫外線吸収剤を含まない樹脂シート、5は紫外線吸収剤（例えばチスビン900（チバガイギー製））を1.0 重量部含有する樹脂シートである。2のフォトリソミック組成物を表面処理する工程は、スピロナフトオキサジン化合物8.0 重量%含有するフォトリソミックインクを透明シートの裏面に第3図、2に示すように領域Bにかかるようにスクリーン印刷し、その後、加熱乾燥して処理した。

インク配合

成分	ポリビニル ブチラール	シクロヘ キサノン	* 可塑剤	スピロナフト オキサジン
配合量	4.0	66.5	21.5	8.0

* 三菱モンサント化成（株）製「DHA」（商品名）

5のシートは3との接合部でテーバー形に融着されている。第3図に示すようなテーバー形に融着したシートは前述の如くスリットダイを通して共押し出しする製法（Tダイ法）によって得ることができる。このテーバーの形状は必要に応じてス

リットダイの形状を変更可能な範囲で自由な形状を得ることができる。

これらを温度140 $^{\circ}\text{C}$ 、圧力12 Kg/cm^2 、時間30分の条件で圧着して第3図のような積層体を得た。

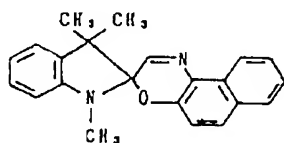
第3図、5の中間膜中の紫外線吸収剤の含有量を適当な量（好ましくは0.01～5.0 重量部）に、また紫外線吸収剤を含有する中間膜の膜厚を適当な厚さ（好ましくは10～400 μm ）に設定すると紫外線透過率は領域Bにて滑らかに減少することが判明した。尚、第3図において、光の照射は5の中間膜中の紫外線吸収剤側より行なわれ、その裏側に2のフォトリソミック組成物がある。2のフォトリソミック組成物は少なくともB領域までで充分である。第4図（実施例2）には紫外線吸収剤（チスビン900）1.0 重量部を中間膜に含有したときの第3図積層体の紫外線透過率を示す。第4図の結果を説明するとシート中に紫外線吸収剤が存在しないAの領域では紫外線透過率も高いが、Bの領域にさしかかり紫外線吸収剤を含んだ

5のシートの膜厚が徐々に厚くなっていくので紫外線透過率も徐々に連続的に減少する。Cの領域ではほとんど紫外線が透過しない状態となる。従って、第3図のように積層体を作成するとA領域が紫外線透過率の高い領域、B領域が徐々に連続的に紫外線透過率が減少する領域、そしてC領域では紫外線がほとんど透過しない領域となる。

フォトリソミック組成物として用いるスピロオキサジン系化合物誘導体は、前記の如く300～380 nmの紫外線の照射によって無色から青色着色状態に変化する。青色に変化する量は紫外線の強度によって決定される。ここでフォトリソミック組成物を第3図のように透明シートのA、Bの領域の裏面にスクリーン印刷するとAの領域では紫外線透過率が高いためフォトリソミック組成物の反応量も多くなるので可視光線透過率は低い値を示し、Bの領域にさしかかると徐々に連続的に紫外線透過率が減少するので反応量も徐々に連続的に少なくなり可視光線透過率は徐々に連続的に上昇し、さらに、B、C領域の境界にさしかかると、

第5図をみると、期待したようにBの領域で徐々に連続的に可視光線透過率が変化している様子が得られている。A領域が均一に濃く着色する領域（透過率の低い領域）、B領域が徐々に色むらなく連続的に着色濃度（透過率）が変化する領域、そしてC領域が着色しない領域（透過率の高い領域）となり着色領域と非着色領域の境界を非鮮明な状態（ボカシ模様）にすることが可能になる。なお、A、Bの領域の着色は、キセノンランプ光源を遮断すると速やかに消色してC領域と同等の可視光線透過率を示した。

本実施例で使用するフォトリソミック化合物は下記の構造式で示されるものである。



実施例3

第6図に示す合わせガラスを製造した。実施例3は、実施例2、第3図に示したような共押し出

もはや紫外線透過率もほとんど0となるのでフォトリソミック組成物も着色しない状態となり、着色領域Aと非着色領域Cの間を徐々に連続的に透過率が変化する領域Bで結ぶことが期待できるわけである。

図のように透明シートに印刷によってフォトリソミック感光層を形成させる場合に印刷に用いられるフォトリソミックインク中のフォトリソミック化合物の含有量はインク中の高分子物質（具体的にはポリビニルブチラール等）に対して0.1～50重量％、好ましくは0.5～20重量％の範囲である。なお、フォトリソミック感光層の膜厚は0.5μ～1mm、好ましくは10～250μである。また、この感光層は必要に応じて可塑剤を含んでいてもよい。

第3図（実施例2）の積層体の着色時の可視光線透過率を第5図に示す。着色時の可視光線透過率は上記のガラスに2.0 mW/cm²の紫外線（300 nm～380 nm）エネルギーを含むキセノンランプで照射しながら分光光度計で測定した。

し法を用いてテーバー形に融着した紫外線吸収剤を含有するシートを用いる代わりに、紫外線吸収剤を含有するインクをドットを提供する製版を用いて第6図、6に示すように透明シートの表面にグラビア印刷した場合を示す。ドットを提供する製版としては写真製版によるコンベンショナル製版や網点製版、機械彫刻製版、または、電子彫刻製版が利用できる。さて、本発明においてはB領域にて紫外線吸収剤が濃度勾配を有することが条件となるが、グラビア印刷法を採用する場合は、下記に示すような製版が使用される。例えば、コンベンショナル写真製版を使用する場合には、各領域ごとのセル面積は同じでC領域のセルの深度を深くして、B領域の深度を徐々に浅くしてゆく方法や網点法による写真製版を使用する場合にはセルの深度を変えずにC領域のセルの面積を広くしてB領域にて徐々に面積を狭くしていく方法、または、機械製版や電子彫刻製版のようにB領域にてセル面積と並びにセル深度を同時に変化させる方法がある。

本実施例3では電子彫刻製版機を用いて第6図のC領域に対する製版の領域の彫刻深さを75 μm としてB領域に対する製版の領域の彫刻深さをC領域からA領域に向かって75 μm から5 μm に連続的に変化するように彫刻して製版した。このように彫刻して製版を加工するとB領域にて徐々にC領域からA領域に向ってセル面積が狭くなるように作成できる。

このようにして得られた製版を用い、以下に示すインク配合でポリビニルブチラール樹脂シートの表面に第6図、6に示すようにグラビア印刷法にて印刷した。

インク配合

成分	ポリビニル ブチラール	シクロヘ キサノン	DHA	チヌビン900
配合量	4.0	66.5	21.5	8.0

一方、フォトリソミック組成物は実施例2と同様にして第6図、2に示すようなポリビニルブチ

ラール樹脂シートと一般的に色むらが生じる場合がよくみられるが、本実施例のように目に見えない紫外線吸収剤をドット印刷する場合は色むらを肉眼で認識できないので製品としての十分価値のあるものとなる。

なお、実施例2と同様にA、Bの領域の着色は、キセノンランプ光源を遮断すると速やかに消色してC領域と同等の可視光線透過率を示した。

(発明の効果)

以上説明してきたように、この発明によれば、第1の発明の構成をフォトリソミック剤を含有した中間膜とフォトリソミック剤を含まないシートが第1図に示すようにB領域において色むらなく連続的に濃度勾配を有する積層構造とし、第2の発明の構成を紫外線吸収剤が分散した領域と分散しない領域を有し、その境界を均一な濃度勾配をもって紫外線吸収剤が分散した透明シートを成形し、好ましくはそのシート裏面にフォトリソミック組成物を表面処理した後、少なくとも2枚の透明支持体にてそのシートを挟む積層構造としたこ

うにラール樹脂シートの表面に印刷した。

第7図に紫外線吸収剤を印刷し、フォトリソミック組成物を印刷する前の第6図の積層体の紫外線透過率を示す。

第6図(実施例3)の積層体の着色時の可視光線透過率を第8図に示す。着色時の可視光線透過率は上記のガラスに2.0 mW/cm²の紫外線(300nm~380 nm)エネルギーを含むキセノンランプを照射しながら分光光度計で測定した。

第8図をみると、実施例2と同様にBの領域で徐々に連続的に可視光線透過率が変化している様子が得られている。A領域が均一に濃く着色する領域(透過率の低い領域)、B領域が徐々に色むらなく連続的に着色濃度(透過率)が変化する領域、そしてC領域が着色しない領域(透過率の高い領域)となり着色領域と非着色領域の境界を非鮮明な状態(ボカシ模様)にすることが可能になる。

第9図の従来例に示すようにフォトリソミック組成物のような着色成分を写真製版を用いて、ド

ットにより、太陽光などの紫外線を有する光エネルギーをあてると、濃く着色する領域と全く着色しない領域を色むらなく徐々にしかも連続的に着色濃度に変化する領域でつなぐことが可能になり、着色領域と非着色領域の境界を非鮮明な状態(ボカシ模様)にできるという効果が得られる。

更に第1の発明によると、フォトリソミック組成物を含有するシートはフォトリソミック剤をポリビニルブチラール樹脂に直接混練して押し出し成形することにより簡単に得ることができるのでフォトリソミック組成物を印刷、浸漬、スプレーなどで表面処理する工程が必要でなくなるので、コスト的にも有利になる。

また第2の発明において透明シート裏面にフォトリソミック組成物で表面処理した好ましい例の合わせガラスによると、太陽光線が合わせガラスに照射された場合、紫外線は紫外線吸収剤で吸収されるばかりでなく、フォトリソミック組成物も紫外線吸収剤として働くので、すべての領域においてほとんどの紫外線が遮蔽されるので、自動車

などの内装材の光劣化を防ぐ効果も得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1の合わせガラスの断面図、

第2図は、第1図の合わせガラスの着色時の可視光線透過率を示すグラフ、

第3図は、実施例2の合わせガラスの断面図、

第4図は、実施例2の合わせガラスのフォトクロミック組成物印刷前の紫外線透過率を示すグラフ、

第5図は、実施例2の合わせガラスのフォトクロミック組成物印刷後の着色時の可視光線透過率を示すグラフ、

第6図は、実施例3の合わせガラスの断面図、

第7図は、実施例3の合わせガラスのフォトクロミック組成物印刷前の紫外線透過率を示すグラフ、

第8図は実施例3のフォトクロミック組成物印刷後の着色時の可視光線透過率を示すグラフ、

第9図はフォトクロミック組成物を部分的に中間膜に印刷した合わせガラスの断面図である。

1…透明支持体

2…フォトクロミック組成物

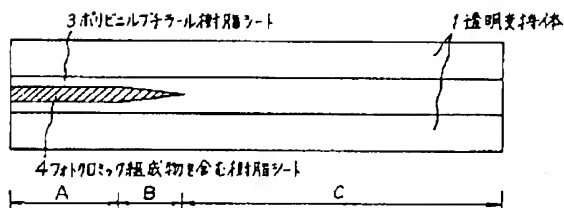
3…ポリビニルブチラル樹脂シート

4…フォトクロミック組成物を含む樹脂シート

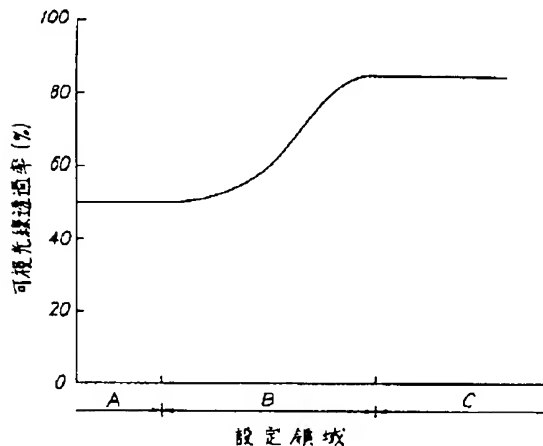
5…紫外線吸収剤を含有する中間膜

6…グラビア印刷した紫外線吸収剤領域

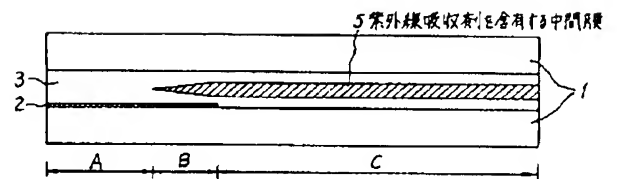
第1図



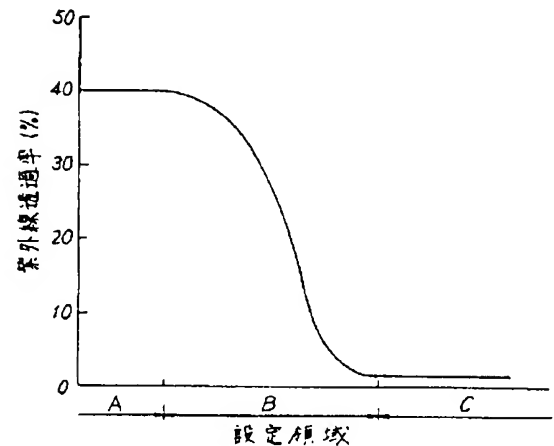
第2図



第3図

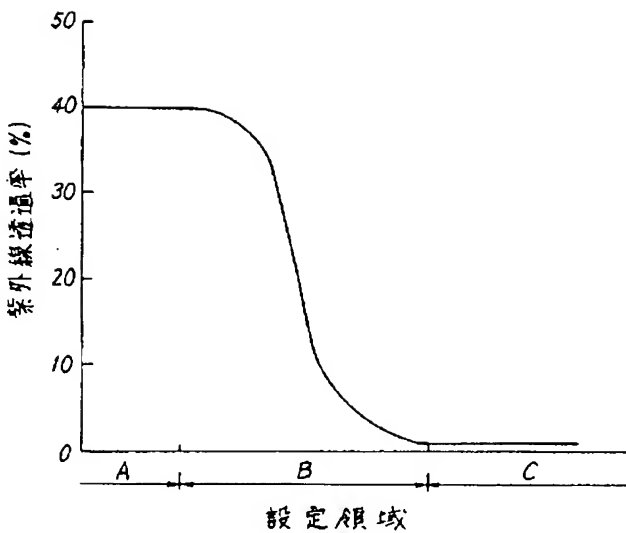
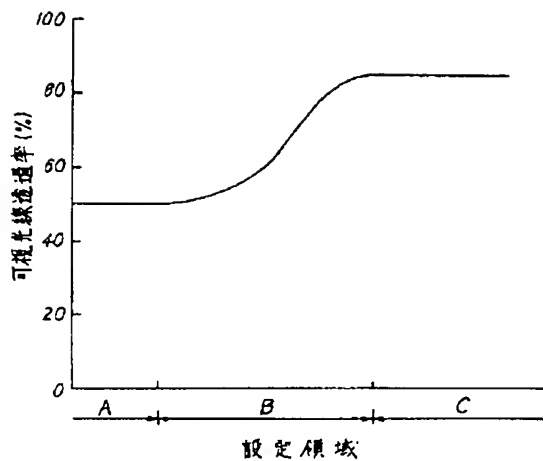


第4図

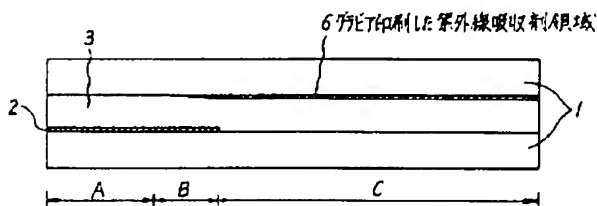


第 5 図

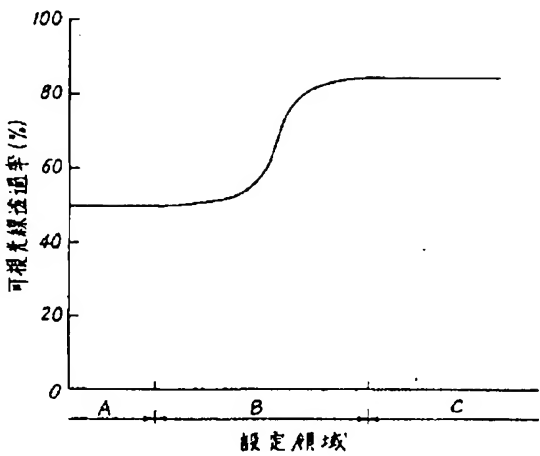
第 7 図



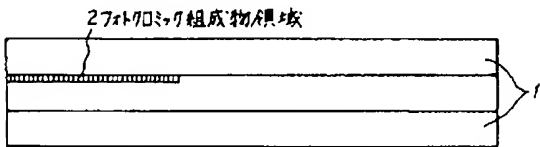
第 6 図



第 8 図



第 9 図



第1頁の続き

②発明者	前田	修一	神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 総合研究所内	三菱化成株式会社
②発明者	三ツ橋	和夫	神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 総合研究所内	三菱化成株式会社